Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 14, No. 1, Apr. May. 2018, p. 145- 161

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 14، شماره 1، فروردین-اردیبهشت 1397 ص.161-145

بررسی امکان تولید رنگ کارامل از دو منبع انگور و خرما و ریزپوشانی آن به روش خشک‌کن انجمادی

الناز قائم‌فر[1]- محمودرضا حجتی[2]*

تاریخ دریافت: 1395/08/07
تاریخ پذیرش: 1396/03/20

چکیده

با توجه به مصرف زیاد رنگ‌های خوراکی در صنایع غذایی، در این پژوهش، اثر فاکتورهایی چون نوع کاتالیست (آمونیوم کلراید وگلایسین)، غلظت کاتالیست (2-0/5 مولار)، میزان pH محیط واکنش (5-4)، زمان انجام واکنش (120-60 دقیقه) بر شدت رنگ کارامل مایع تولید شده از دو منبع طبیعی خرما و انگور، بر اساس طراحی آزمایش فاکتوریل جزئی بررسی شده است. نتایج نشان داد نوع کاتالیست مصرفی تأثیری بر میزان شدت رنگ نداشت و بیشترین میزان شدت رنگ (0/174 برای رنگ تولید شده از انگور و 0/150 برای رنگ تولید شده از خرما) در زمان 120 دقیقه، pH برابر با 4 و غلظت کاتالیست 2 مولار به‌دست آمد. پایدارسازی رنگ‌های مایع تحت فرآیند ریزپوشانی با تولید سه نمونه به فرم جامد (بدون پوشش‌دهنده، همراه با صمغ عربی(شامل 20درصد ماده جامد)، همراه با مالتودکسترین (شامل 20 درصد ماده جامد) انجام شد. نتایج به‌دست آمده از آنالیز گرماسنج حرارتی (TGA) و گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) نشان‌دهنده افزایش مقاومت حرارتی رنگ با فرآیند ریزپوشانی بود؛ به‌گونه‌ای که دمای آغاز تخریب برای نمونه‌های مایع، پودری بدون پوشش‌دهنده، پودری همراه با صمغ عربی و پودری همراه با مالتودکسترین برای رنگ تولید شده از انگوربه‌ترتیب 114، 138، 162، 185 درجه سلسیوس و برای رنگ تولید شده از خرما به‌ترتیب 113، 131، 143، 180 درجه سلسیوس بود. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد اندازه پودرهای ریزپوشانی‌شده حدود 11 تا 55 میکرومتر بود.

واژه‌های کلیدی: انگور، خرما، خشک‌کن انجمادی، ریزپوشانی، کارامل.

مقدمه

مشخصات ظاهری یک غذا تعیین‌کننده اصلی مقبولیت آن است. رنگ خوراکی یک نوع ماده افزودنی است که عمدتاً به دلایلی از جمله جبران رنگ از بین رفته در اثر فرآیند، ایجاد رنگی خاص در فرآورده‌های فاقد رنگ با هدف افزایش جذابیت ماده غذایی، افزایش درک طعم محصول و همچنین تزئین محصولات غذایی استفاده می‌شوند (Kamuf *et al*.,2007).

رنگ کارامل از پرمصرف ترین رنگ‌های غذایی هستند که بیشتر از 80درصد از رنگ‌های افزوده شده به محصولات غذایی را شامل می‌شوند (Kamuf *et al*., 2007). این رنگ‌ها به‌صورت مایعات ویسکوز و یا پودرهای جاذب رطوبت هستند و برای رنگ دادن به مواد غذایی و نوشیدنی‌هایی مثل فرآورده‌های نانوایی، مرباها، شیرینی‌ها و شکلات‌ها، نوشابه و ماءالشعیرها، دسرها، سس‌ها و بستنی‌ها به‌کار می‌روند. رنگ کارامل ارزش قابل توجهی به‌عنوان افزودنی غذایی دارد. اهمیت رنگ کارامل علاوه بر رنگ‌دهی به خاطر خواص کاربردی با ارزش آن از جمله پایداری سیستم‌های کلوئیدی، جلوگیری از تشکیل تیرگی و غبار، کاهش تغییرات طعم و افزایش زمان مصرف برخی از نوشیدنی‌ها، داشتن خواص امولسیون‌کنندگی و همچنین بهبود پراکندگی مواد نامحلول در آب است (Delgado *et al*., 2002). امروزه به تناسب نوسانات برداشت کاکائو و بهای آن در بازار، رنگ کارامل را به‌عنوان بسط دهنده کاکائو نیز به‌کار می‌برند و در مواردی این رنگ می‌تواند جایگزین پودر کاکائو و جانشین مناسبی برای رنگ قهوه‌ای تشکیل‌شده از سه رنگ مصنوعی سرخ، زرد و آبی باشد.

تحقیقاتی که تاکنون پیرامون رنگ‌های کارامل انجام شده است از دو جهت منبع اولیه و روش تولید مورد مطالعه قرار می‌گیرند. در تولید رنگ از کربوهیدرات‌ها، سرعت تشکیل رنگ و ترکیب محصول به پارامترهایی نظیر ماهیت مواد اولیه، غلظت آنها، دما، pH و ماهیت کاتالیست‌هایی که استفاده می‌شوند بستگی دارد (Scret, 2011). این

1- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران.
2-استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران.
(* - نویسنده مسئول: Email: hojati_m@iaushiraz.ac.ir)
DOI: 10.22067/ifstrj.v1396i0.59917

رنگ طبیعی تاکنون از کربوهیدرات‌های متفاوتی مثل ذرت، گندم، چغندرقند، ملاس، گلوکز و فروکتوز ساخته شده است. گلوکز و فروکتوز قندهایی هستند که به راحتی کاراملیزه می‌شوند (Harry, 1965). Benhura و همکاران (1999) پس از استخراج پلی‌ساکارید از میوه *Azanza garckeana* با آب و حرارت دهی آن در حضور نمک‌های آمونیوم رنگ کارامل تولید نمودند و استفاده از نمک‌های آمونیوم کلراید و آمونیوم سولفات منجر به تولید رنگی با شدت رنگ بیشتر گردید. Al-Abid و همکاران (2007) رنگ کارامل را از شیره خرما در حضور آمونیاک و روش حرارت‌دهی و در دمای 100 درجه سلسیوس تولید کردند. نتایج نشان داد که تولید رنگ کارامل از خرما امکان‌پذیر است و می‌تواند کاربردهای گوناگونی در صنعت غذا داشته باشد. کرامت و ملک (1380) به تولید رنگ کارامل با استفاده از ستون رزین از ملاس چغندرقند پرداختند. آن‌ها گزارش نمودند که کارامل تولید شده با این روش کارامل نوع یک است. با توجه به اینکه جهت استفاده از این روش ماده اولیه باید حاوی رنگدانه باشد؛ بنابراین، با وجود اقتصادی بودن، روشی قابل استفاده برای همه کربوهیدرات‌ها نیست. روش حرارت‌دهی ناپیوسته روشی رایج و اقتصادی برای تولید رنگ کارامل است.

در صنعت غذا، طیف گسترده‌ای از مواد حساس در برابر عوامل محیطی مانند ترکیبات مولد عطر و طعم، رنگدانه‌ها، ویتامین‌ها، آنزیم‌ها، مواد معدنی، اسیدهای چرب و مواد شیرین‌کننده را جهت افزایش پایداری می‌توان، ریزپوشانی کرد. انواع متفاوتی از ریزکپسول‌ها با استفاده از مواد مختلف جهت تشکیل دیواره (مونومرها و یا پلیمرها) تولید می‌شوند و برای تولید آنها از فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی متفاوتی نظیر خشک‌کردن پاششی[1]، سردکردن پاششی[2]، پوشش‌دهی بستر سیال[3] و خشک‌کردن انجمادی[4] استفاده می‌گردد (Rai, 2016). تحقیقات بسیاری در مورد ریزپوشانی ترکیبات رنگی انجام شده است.

تولید رنگ کارامل پودری با استفاده از خشک‌کن پاششی و در حضور کاتالیست گلایسین نشان داد این روش علاوه بر افزایش شدت رنگ، به دلیل کاهش زمان تولید منجر به کاهش هزینه‌ها می‌شود (Huang *et al*., 2015).

Khazaei و همکاران (2014) تأثیر دو پوشش‌دهنده صمغ عربی و مالتودکسترین بر پایداری آنتوسیانین استخراج‌شده از گلبرگ زعفران به روش ریزپوشانی را بررسی کردند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که این دو پوشش‌دهنده به‌صورت قابل توجهی پایداری این رنگدانه را افزایش می‌دهند. ریزپوشانی رنگدانه لیکوپن با ترکیب ژلاتین وگلوکز، رنگدانه بیکسین از درخت آناتو با صمغ عربی و مالتودکسترین و رنگدانه بتاکاروتن با پوشش‌دهنده‌های پروتئین سویا و نشاسته اصلاح‌شده نیز منجر به افزایش پایداری آنها گردید (Barbosa, 2005، Shu, 2006، Loksuwan, 2007). همچنین نتایج Burin و همکاران (2011) نشان داد ریزپوشانی آنتوسیانین استخراج‌شده از انگور با سه ماده مالتودکسترین، صمغ عربی و سیکلودکسترین موجب افزایش طول عمر و کاهش سرعت تجزیه رنگدانه‌ها می‌گردد.

یکی از اهداف این پژوهش تولید رنگ کارامل نوع III به فرم مایع از منابع طبیعی انگور و خرما به روش حرارت‌دهی کربوهیدرات است. مصرف، بسته‌بندی و حمل و نقل رنگ کارامل مایع به علت ویسکوز بودن، مشکلاتی را به وجود می‌آورد. همچنین رنگ مایع در برابر عوامل محیطی مقاومت کمتری نسبت به رنگ پودری دارد. از این رو دیگر هدف این تحقیق تولید ریزکپسول کارامل به روش خشک‌کن انجمادی است.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه برای استفاده در این تحقیق شیره انگور و شیره خرما است. شیره انگور از انگور ریش‌بابا و با حرارت دهی آب انگور و شیره خرما از خرمای کبکاب و حرارت‌دهی و جوشاندن مخلوط خرما و آب تهیه شده است. آمونیوم کلراید، اسیدسیتریک، سدیم‌هیدروکسید، توبین 80 و صمغ عربی از شرکت مرک آلمان، گلایسین از شرکت سیگما آلدریچ و مالتودکسترین با درجه هیدرولیز 18 از شرکت دکستروز ایران تهیه شدند. نمونه رنگ کارامل جهت استفاده به‌عنوان نمونه شاهد از شرکت کریستین هانسن (دانمارک) تهیه شد. برخی از خواص مواد اولیه در جدول 1 گزارش شده است.

جدول 1- برخی از خواص شیره‌ی انگور و شیره‌ی خرما

ویژگی	شیره انگور	شیره خرما
میزان مواد جامد محلول(بریکس)	70	75
pH	4/75	4/25
میزان قندهای احیا (گرم در هر 100 گرم)	61	68

روش تولید رنگ کارامل مایع

روش تولید با کمی تغییر مطابق با روش ذکر شده توسط Al-Abid و همکاران (2007) انجام شده است. مقدار 20 گرم از شیره (خرما یا انگور) درون یک بشر با استفاده از همزن مغناطیسی در حالت اختلاط قرار گرفت و تا دمای 65 درجه سلسیوس حرارت داده شد. سپس واکنش‌گرهای مورد استفاده با غلظت‌های معین (جدول 2) به‌منظور تولید رنگ کارامل نوع III و دارای بار مثبت به محتویات بشر اضافه شدند. برای تنظیم pH نمونه به مقادیر مطلوب (جدول 2)

1 Spray drying
2 Spraychilling
3 Fludized bed coating
4 Freeze drying

از اسید سیتریک و سدیم هیدروکسید استفاده شد واکنش در دمای 110 درجه سلسیوس و فشار محیط و زمان‌های معین (جدول 2) انجام شده است.

جدول2- پارامترها و سطوح تعیین شده برای استفاده در آزمایش برای هر دو ماده

پارامترهای سامانه	سطح 1 (-)	سطح 2 (+)	سطح مرجع (C)
C نوع کاتالیست	آمونیوم کلراید	گلایسین	-
P میزان pH	4	5	4/5
T زمان واکنش (دقیقه)	60	120	90
Rغلظت کاتالیست (مولار)	0/5	2	1/25

پس از اتمام زمان مشخص‌شده (جدول 2) برای هر واکنش، به محصول واکنش مقدار 50 میلی‌لیتر آب (دمای 25 درجه سلسیوس) به‌منظور کاهش دمای ناگهانی اضافه شد. محتویات بعد از سانتریفوژ با دور 7000 دور بر دقیقه به دستگاه تبخیرکننده تحت خلأ منتقل شدند و حلال آن در دمای 50 درجه سلسیوس و دور 150 دور بر دقیقه جدا گردید.

روش تولید ریزکپسول

تولید ریزکپسول مشابه روش ارائه شده توسط Hashemiravan و همکاران (2013)، حجتی و همکاران (1392) و شرایعی و همکاران (1394) به‌صورت زیر انجام شد:

آماده‌سازی مواد دیواره: ابتدا محلول مواد دیواره با حل شدن صمغ عربی یا مالتودکسترین در آب مقطر به‌منظور دستیابی به 20 درصد وزنی ماده خشک تهیه شده و توسط همزن مغناطیسی به مدت 30 دقیقه در دمای 60 درجه سلسیوس همزده می‌شوند.

تهیه میکروامولسیون: رنگ مایع تولید شده به همراه چند قطره توئین 80 به‌عنوان امولسیفایر، به مواد پوشش‌دهنده اضافه شد (به نسبت 1 به 4 (هسته: دیواره)) و سپس توسط همزن مغناطیسی به مدت 15 دقیقه همزده شدند.

خشک‌کردن انجمادی میکروامولسیون‌ها: میکرو امولسیون‌ها پس از قرارگیری به مدت 24 ساعت درون فریزر با دمای 70- درجه سلسیوس، به خشک‌کن انجمادی آزمایشگاهی (مدل ALPHA 1-2 LD PLUS، آلمان) منتقل و خشک گردیدند. نمونه‌های پودری به ظروف شیشه‌ای تیره منتقل و در دمای 4 درجه‌ی سلسیوس جهت آنالیزهای بیشتر نگهداری شدند.

آزمون‌های فیزیکی و شیمیایی

آزمون های ضروری به‌منظور بررسی کیفیت رنگ‌های کارامل انجام شد و مقادیر به‌دست آمده از این آزمون‌ها و مقادیر استاندارد در جدول 5 ذکر شده است. به‌منظور تعیین شدت رنگ‌های تولیدی، محلول 0/1درصد (وزنی/ حجمی) از رنگ کارامل تهیه گردید و میزان جذب محلول در یک سل 1 سانتی‌متری و در طول موج 610 نانومتر توسط دستگاه طیف‌سنج مرئی فرابنفش دو پرتویی مدل T92 plus (انگلیس) قرائت شد (Sengar *et al.*, 2014). قدرت رنگ‌دهی بر اساس واحد EBC طبق فرمول ارائه‌شده توسط کرامت و ملک (۱۳۸۰) و شاخص رنگ[1] یا قرمزی طبق فرمول ارائه شده توسط Kamuf و همکاران (2003) به‌ترتیب از روابط (1) و (2) به‌دست می‌آیند.

$$\text{E.B.C}=\frac{20000\times \text{تفاضل میزان جذب نمونه و شاهد در طول موج 610 نانومتر}}{10\times 0.104\times(\text{گرم})\text{وزن نمونه}} \quad (1)$$

$$\text{Hue index}=10\log\left(\frac{A\,510}{A610}\right) \quad (2)$$

A510: میزان جذب در طول موج 510 نانومتر

A610: میزان جذب در طول موج 610 نانومتر

عدد شاخص حساسیت رنگ[2]طبق رابطه ارائه شده توسط کرامت و ملک (1380) محاسبه شده است. این شاخص، حساسیت رنگ را در برابر pH بیان می‌کند. در pHهای 4 و 9 میزان جذب رنگ تولید شده در طول موج 420 نانومتر اندازه‌گیری می‌شود و طبق معادله ذیل عدد شاخص حساسیت تعیین می‌گردد.

$$\text{IV}=\frac{A\,420\,(pH=9)}{A\,420\,(pH=4)} \quad (3)$$

ویسکوزیته با استفاده از دستگاه ویسکومتر بروکفیلد توسط اسپیندل شماره 5، در 20 rpm و دمای 30 درجه سلسیوس تعیین گردید. میزان pH در تمامی مراحل به‌صورت pH محلول 15 درصد از نمونه اندازه‌گیری شد (Fetzer, 1938). نقاط کدورت[3] و ژل[4]بر اساس روش ارائه شده توسط Al-Abid و همکاران(2007) اندازه‌گیری شدند. بار یونی رنگ طبق روش ارائه شده در سازمان مشترک غذا و دارو و سلامت جهانی تعیین گردید (JECFA, 2011). برای تعیین میزان مواد جامد کل محلول یا بریکس، از دستگاه رفراکتومتر دستی استفاده شد (Agyei-Aye, 2002). نیتروژن و پروتئین طبق استاندارد 19052 مربوط به اندازه‌گیری میزان نیتروژن و محاسبه مقدار پروتئین خام و میزان قندهای احیا برای شیره‌های خرما و انگور مطابق با استاندارد 4799 مربوط به اندازه‌گیری قندهای

1 Hue index
1 Indicator Value
2 Haze point
3 Gel point

کاهنده در شکر خام نیشکر تعیین گردیدند. فاکتورهای رنگی *L، *a و *b که به‌ترتیب معرف میزان درخشندگی، قرمزی و زردی رنگ هستند، با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج مدل Lovibond Tintometer PFX990 اندازه‌گیری شدند.

اندازه‌گیری رطوبت ذرات، با قرار دادن حدود یک گرم پودر در آون، در دمای 105 درجه سلسیوس تا رسیدن به وزن ثابت به‌دست آمد. پایداری گرمایی رنگ‌های مایع و ریزکپسول‌های تولید شده، با استفاده از دستگاه آنالیز گرماسنج حرارتی[1](TGA) و گرماسنج پویشی تفاضلی[2](DSC) (METTLER TOLEDO، آمریکا) تعیین گردید. به‌منظور انجام این آزمون ابتدا مقداری از نمونه در یک بوته آلومینیومی قرار داده شد و گرمادهی با نرخ حرارت‌دهی 10 درجه سلسیوس بر دقیقه در اتمسفر نیتروژن و در محدوده دمای 30 تا 500 درجه سلسیوس صورت گرفت. جهت بررسی مورفولوژی و اندازه نمونه‌های پودری تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی[3](SEM) (TESCAN vegar ، جمهوری چک) استفاده شد. بدین منظور، مقدار کمی از نمونه به‌طور کاملاً تصادفی روی صفحه‌ای از جنس استاب آلومینیومی قرار گرفت. پس از آن، نمونه با دستگاه پوشش‌دهنده، با لایه‌ای نازک از جنس طلا به‌منظور ایجاد هدایت الکتریکی مطلوب، پوشش‌دهی شد. سپس از سطح خارجی نمونه با استفاده از اسکن میکروسکوپ الکترونی در ولتاژ 10 کیلوولت و با بزرگنمایی‌های متفاوت تصویربرداری شد. به‌منظور تعیین فازهای شیشه‌ای و یا بلوری در نمونه‌ها از دستگاه پراش اشعه X[4](XRD) استفاده شد. تصاویر پراش نمونه‌ها توسط دستگاه پراش‌سنج مدل Bruker D8 (Billerica,MA,USA) در دمای اتاق و با تشعشع آند مس (طول موج 1/54 آنگستروم)، ولتاژ 40 کیلووات، جریان 40 میلی‌آمپر، سرعت زاویه‌ای 0/05 درجه بر ثانیه و تحت زاویه تابش بین 10 تا 70 درجه به‌دست آمد. بازده ریزپوشانی بر اساس رابطه ارائه شده توسط Kaushik و همکاران (2007)، به‌دست می‌آید:

$$MY\%=\left(\frac{M2}{M1}\right)\times 100 \quad (4)$$

(MY): بازده ریزپوشانی

(M_2): میزان ریزکپسول حاصله

(M_1): مقدار کل ماده جامد ورودی به خشک‌کن

میزان رنگدانه سطحی نیز از پارامترهایی است که برای ترکیبات رنگی چربی دوست محاسبه شده است (Barbosa, Shu, 2006 ,Loksuwan, 2007, 2005).

برای مطالعه آثار متغیرهای مؤثر بر روی شدت رنگ کارامل تولید شده، آزمایش‌ها به کمک روش فاکتوریل جزئی و نرم‌افزار Minitab17 طراحی شدند. در این روش چهار پارامتر نوع کاتالیست، میزان pH، زمان انجام واکنش و غلظت کاتالیست انتخاب گردیدند. سطوح در نظر گرفته شده برای پارامترها در جدول 2 ارائه شده‌اند. با توجه به سطوح تعیین‌شده و با تطابق بر روش فاکتوریل جزئی، تعداد 12 آزمایش برای هر ماده، با در نظر گرفتن 8 آزمایش اصلی و 4 آزمایش مرجع برای هر طراحی، پیشنهاد می‌شود. 4 آزمایش به‌منظور ارزیابی عملکرد در نقاط مرکزی و برآورد صحت مدل، تکرارپذیری و خطای آزمایش به آزمایش‌ها اضافه شده است.

نتایج و بحث

نتایج آزمایش‌ها برای رنگ‌های تولید شده در جدول 3 ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، با انجام آزمایش در شرایط گزارش شده، بیشترین میزان قدرت رنگ‌دهی، 0/174 با ماده اولیه انگور و 0/150 با ماده اولیه خرما به‌دست آمد.

با استفاده از نمودار پارتو، فاکتورهای مهم شناسایی شدند؛ سپس با توجه به مقادیر عددی p و اطمینان از تأثیرگذار بودن فاکتورها و با توجه به پارامترهای باقیمانده در سامانه، در نهایت مدلی برای پیش‌بینی میزان قدرت رنگ‌دهی رنگ کارامل ارائه می‌شود.

ضریب تعیین مدل‌های ارائه شده برای رنگ تولیدی از خرما و انگور به‌ترتیب 0/9693 و 0/9906 است؛ بنابراین می‌توان گفت مدل‌های ارائه شده، میزان قدرت رنگ‌دهی رنگ کارامل را به‌خوبی پیش‌بینی می‌کنند. نتایج تحلیل تجزیه واریانس در جدول 4 آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مقدار عددی p برای هر دو مدل، کمتر از 0/05 است که این امر، نشان‌دهنده با اهمیت بودن مدل است.

مدل‌های ارائه شده برای شدت رنگ (Abs) رنگ‌های کارامل تولید شده از انگور و خرما با توجه به عوامل مؤثر بر این ویژگی و پس از حذف عوامل غیرمؤثر در مدل به‌ترتیب در معادلات 5 و 6 آورده شده است.

$$Abs = 0.106 - 0.01P + 0.01875R + 0.03075T - 0.00425P*T + 0.004R*T \quad (5)$$

$$Abs = 0.10413 - 0.01288P + 0.01588T + 0.01038R - 0.01162P*R - 0.00537T*R \quad (6)$$

نمودار مقادیر پیش‌بینی شده بر حسب مقادیر آزمایشگاهی مربوط به این مطالعه در شکل‌های 1و 2 نشان داده شده است. می‌توان گفت مدل تا حد بسیار مطلوبی داده‌ها را پیش‌بینی می‌کند، زیرا داده‌ها بسیار نزدیک به خط 45 درجه قرار گرفته‌اند.

پس از اطمینان از صحت مدل، می‌توان نمودارهای سه‌بعدی پاسخ سامانه بر حسب پارامترهای مؤثر را به کمک نرم‌افزار رسم کرد

1 Thermogravimetric analysis
2 Differential Scanning Calorimeter
3 Scanning Electron Microscope
4 X-ray Diffraction

که به‌ترتیب در شکل‌های 3 و4 نشان داده‌شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کاتالیست، شدت رنگ افزایش پیدا می‌کند. ترکیبات آمونیومی، دهیدراته شدن کربوهیدرات‌ها را سریعتر و راحت‌تر آغاز می‌کنند بنابراین در مدت زمان ثابت غلظت بالاتر کاتالیست سرعت واکنش قهوه‌ای شدن بیشتری دارد و در نتیجه آن رنگدانه‌های بیشتری تولید می‌شوند (Myers *et al.*, 1992). علاوه بر این تجزیه جزء دارای جرم مولکولی بالای رنگ، نشان داده است که نیتروژن در ساختمان اجزای این بخش شرکت دارد (رضایی مکرم،1374). بنابراین رابطه مستقیم افزایش غلظت کاتالیست آمونیومی و تشکیل رنگی با شدت رنگ بیشتر، روشن‌تر می‌شود. در شکل‌های 3(الف)، 3(ب) و 4(ب) می‌توان اثر مطلوب افزایش زمان در واکنش کاراملیزاسیون را مشاهده کرد. در واقع در زمان‌های کمتر، هنوز ترکیبات نیتروژنی حذف نشده‌اند؛ رنگ تشکیل‌شده محصول واکنش مایلارد است، باید زمان بگذرد تا محصولات با جرم مولکولی بالا تشکیل شوند و از نظر کمی ملانوئیدین‌های بیشتری تولید گردند. با گذشت زمان در حقیقت، درجه پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد و رنگ تولید شده شدت رنگ بیشتری دارد (Scret, 2011).

مطابق با شکل‌های 3 (ب) و 4 (الف) می‌توان دریافت که با افزایش میزان pH محیط واکنش، شدت رنگ کاهش یافته است. با توجه به اینکه در محیط با pH کمتر، آنیون اسیدهای ضعیف اضافه شده بیشتر هستند و این آنیون‌ها تشکیل رنگ را تسریع می‌بخشند، افزایش شدت رنگ با کاهش pH قابل توجیه است(Scret, 2011).

ویژگی‌های کلی رنگ‌ها

با توجه به جدول 3، نمونه‌های تولید شده با شرایط آزمایش 6 دارای بیشترین شدت رنگ هستند؛ بنابراین برخی از مهمترین ویژگی‌های آنها تعیین و در جدول 5 آورده شده است. ویژگی‌های به‌دست‌آمده برای رنگ‌ها نشان می‌دهد رنگ‌ها از نظر پارامترهایی مانند شدت رنگ، میزان مواد جامد محلول و مقدار نیتروژن در محدوده استاندارد تعیین‌شده طبق استاندارد ارائه‌شده توسط سازمان مشترک غذا و دارو و سلامت جهانی هستند.

جدول3- شدت رنگ محصول تولید شده از انگور و خرما

شماره آزمایش	نوع کاتالیست	زمان	غلظت کاتالیست	میزان pH	میزان جذب محلول 0/1 درصد در طول موج 610 نانومتر: رنگ تولید شده از انگور	رنگ تولید شده از خرما
1	+	+	-	-	0/128	0/120
2	+	-	-	+	0/054	0/075
3	-	-	+	+	0/085	0/08
4	-	-	-	_	0/067	0/07
5	-	+	-	+	0/1	0/11
6	-	+	+	-	0/174	0/150
7	+	-	+	-	0/095	0/128
8	+	+	+	+	0/145	0/1
9	-	C	C	C	0/09	0/095
10	-	C	C	C	0/1	0/087
11	+	C	C	C	0/095	0/096
12	+	C	C	C	0/085	0/082

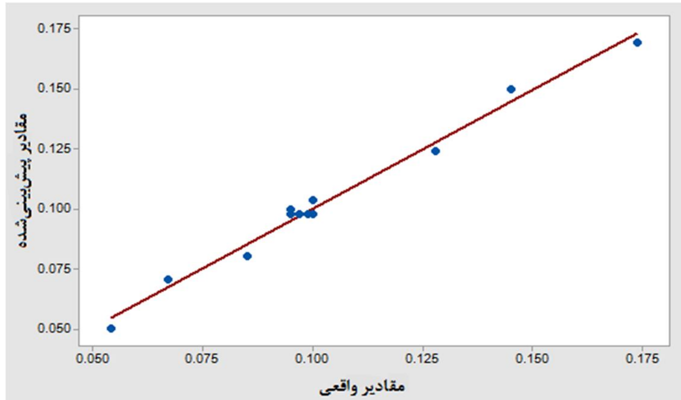
جدول 4- نتایج تحلیل تجزیه واریانس مربوط به معادله مدل

مشخصه	درجه آزادی		مجموع مربعات تعدیل‌شده		میانگین مربعات تعدیل‌شده		مقدار F		مقدار P	
	G*	D	G	D	G	D	G	D	G	D
مدل	6	6	0/011918	0/006048	0/001986	0/001008	87/69	26/35	0/000	0/000
اثر اصلی	3	3	0/011177	0/004203	0/003726	0/001401	164/49	36/63	0/000	0/001
آثار دوتایی	2	2	0/000273	0/001312	0/000136	0/000656	6/02	17/15	0/047	0/006
خطای باقیمانده	5	5	0/000113	0/000191	0/000023	0/000038				
کل	11	11	0/012031	0/006239						

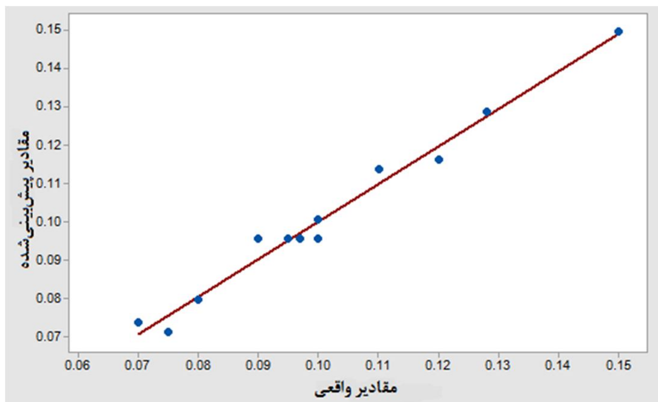
G: ضریب تعیین 0/9906، ضریب تعیین تعدیل‌شده 0/9967، ضریب تعیین پیش‌بینی‌شده 0/9943

D: ضریب تعیین 0/9906، ضریب تعیین تعدیل‌شده 0/9584، ضریب تعیین پیش‌بینی‌شده 0/8265

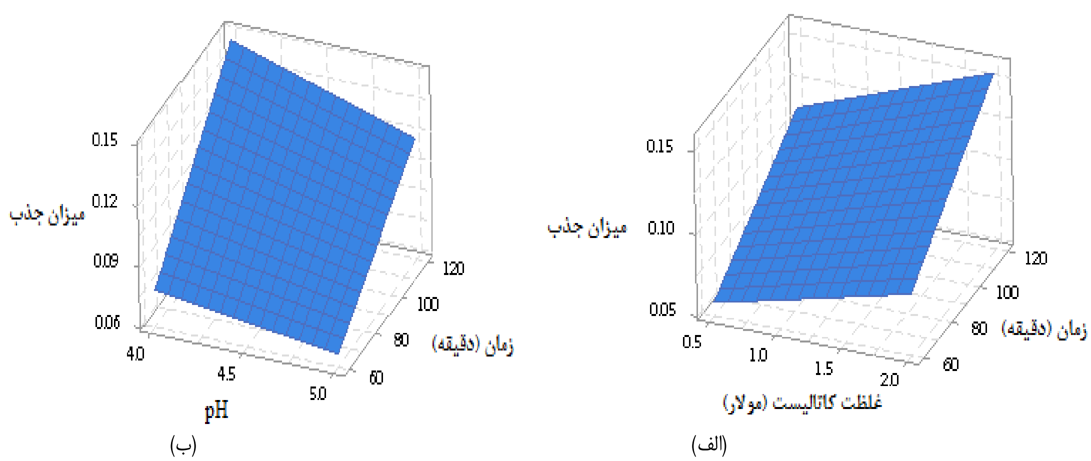
D*: رنگ تولیدشده از خرما، G: رنگ تولیدشده از انگور



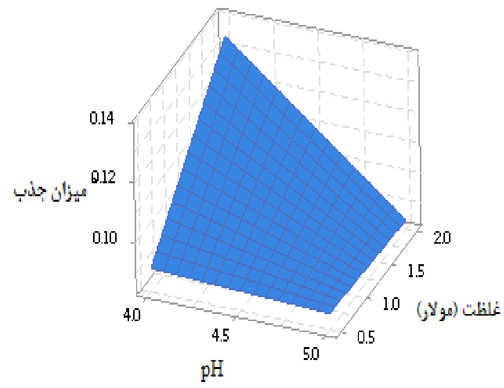
شکل 1- نمودار مقادیر پیش‌بینی‌شده بر حسب مقادیر واقعی (رنگ تولیدشده از انگور)

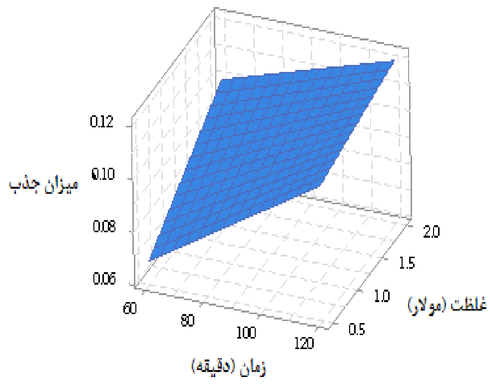


شکل 2- نمودار مقادیر پیش‌بینی‌شده بر حسب مقادیر واقعی (رنگ تولیدشده از خرما)



شکل 3- میزان جذب رنگ تولید شده از انگور (الف) تأثیر غلظت کاتالیست و زمان واکنش (pH=4/5) (ب) تأثیر میزان pH و زمان واکنش (غلظت کاتالیست: 1/25 مولار)





شکل4- میزان جذب رنگ تولید شده از خرما (الف) تأثیر میزان pH و غلظت کاتالیست (زمان واکنش: 90 دقیقه) (ب) تأثیر زمان واکنش و غلظت کاتالیست (pH=4/5)

جدول5- مهمترین ویژگی‌های رنگ‌های کارامل

ویژگی اندازه‌گیری شده	استاندارد	شاهد	رنگ تولید شده از انگور	رنگ تولید شده از خرما
شدت رنگ	0/08-0/36	0/2	0/174	0/15
قدرت رنگ‌دهی بر اساس واحدهای EBC	16000-54000	38400	33400	28800
میزان مواد جامد محلول (درصد)	53-83	70/6	60	54
مقدار نیتروژن (درصد)	1/3-6/8	2/1	1/5	1/4
بار یونی	مثبت	مثبت	مثبت	مثبت
عدد شاخص حساسیت	-	1/02	1/07	0/9
نقطه کدورت	-	2ساعت و 15 دقیقه	2 ساعت و 30 دقیقه	2 ساعت
نقطه ژل	-	2ساعت و 30 دقیقه	2 ساعت و 45 دقیقه	2 ساعت و 15 دقیقه
شاخص رنگ	-	4/74	4/6	4/15
ویسکوزیته (سنتی‌پواز)	-	1000	7000	10,000
پروتئین	-	13/125	9/375	8/75
فاکتور L*	-	3/24	8/45	4/52
فاکتور a*	-	2/71	0/97	0/54
فاکتور b*	-	3/87	1/43	0/018

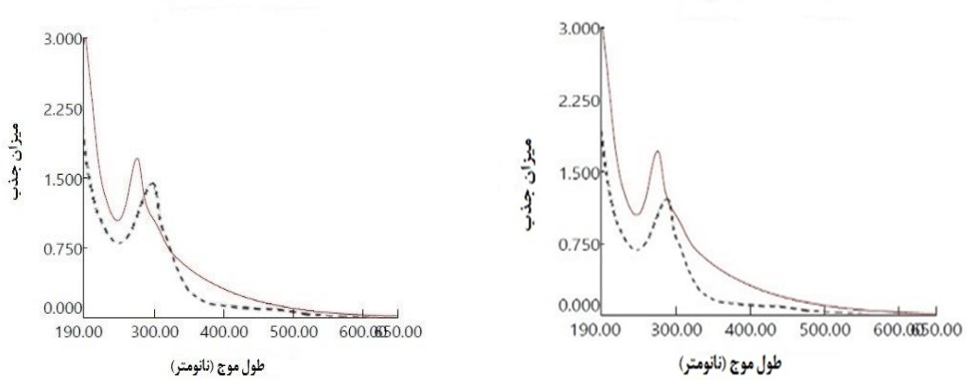
طیف جذبی رنگ‌ها

طول موج حداکثر جذب برای رنگ‌های تولید شده از انگور، خرما و شاهد، با اندازه‌گیری طیف جذبی آنها در محدوده 190 تا 600 نانومتر، مطابق شکل 5 به‌ترتیب 286، 282 و 274 نانومتر به‌دست آمد. بنابراین نوع رنگ در رنگ‌های تولید شده و شاهد تقریباً یکسان است. اگرچه طیف‌های جذبی نمونه‌ها کمی متفاوت هستند اما طول موج حداکثر جذب آنها بین 270 تا 300 نانومتر است که با نتیجه بیان شده توسط Benhura و همکاران (1999) مطابقت دارد. خصوصیات مربوط به طیف جذب رنگ می‌تواند تحت تأثیر ماهیت مواد اولیه و شرایط فرآیند باشد.

پایداری گرمایی رنگ‌های تولیدشده

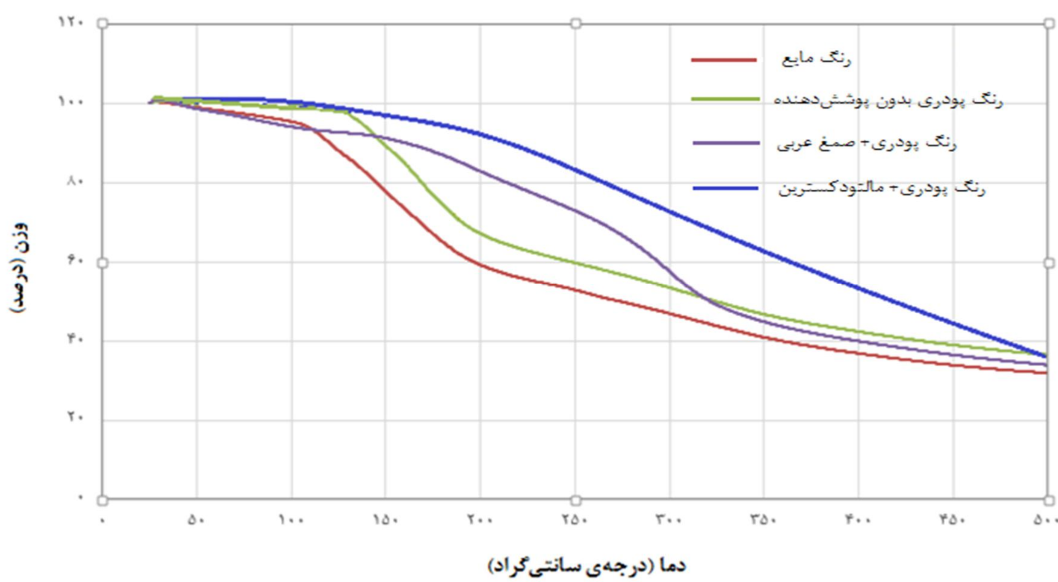
در شکل‌های 6 و 7 منحنی‌های کاهش وزن رنگ‌های کارامل به‌عنوان تابعی از دما نشان داده شده است. در شکل 6، ملاحظه می‌شود که منحنی مربوط به رنگ کارامل مایع در حد فاصل دمای 114 تا 183 درجه سلسیوس، کاهش وزن شدید دارد که در این بازه حدود 41/3 درصد وزن نمونه کاهش یافته و حدود 58/7 درصد باقی مانده است. در منحنی مربوط به رنگ پودری بدون پوشش‌دهنده مشاهده می‌شود که در حد فاصل دمای 138 تا 191 درجه سلسیوس، حدود 40 درصد از وزن پودر کارامل کم شده است. در منحنی مربوط به رنگ کارامل تولید شده از انگور و ریزپوشانی‌شده توسط صمغ عربی ملاحظه می‌شود که در حد فاصل دمای 161 تا 205 درجه

سلسیوس کاهش وزن وجود دارد که در این بازه حدود 22 درصد وزن نمونه کاهش یافته و حدود 77 درصد باقی مانده‌است. در منحنی، مربوط به رنگ کارامل تولید شده از انگور و ریزپوشانی‌شده توسط مالتودکسترین از دمای 187 درجه سلسیوس تخریب نمونه شروع شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مالتودکسترین و صمغ عربی به علت تقابل رنگ و پوشش‌دهنده که از رنگ محافظت می‌کند، منجر به افزایش دمای شروع کاهش وزن رنگ گردیده است. ریقتو و همکاران نیز گزارش داده‌اند که مالتودکسترین و صمغ عربی منجر به افزایش پایداری ***Acerola*** می‌گردد (Andra *et al.*, 2005).



(ب) (الف)

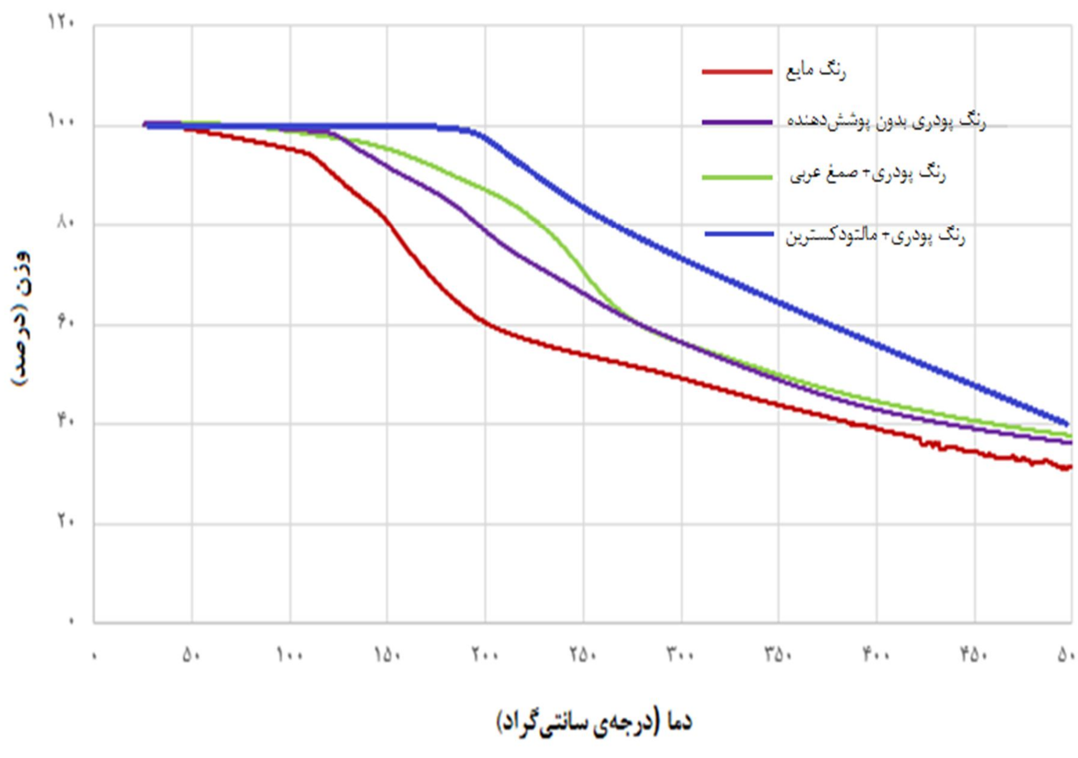
شکل 5- طیف جذبی رنگ‌های کارامل (الف) رنگ تولید شده از انگور (- - -) و نمونه شاهد (-)
(ب) رنگ تولید شده از خرما (- - -) و نمونه شاهد (-)



شکل6- نمودارهای TGA مربوط به رنگ کارامل تولید شده از انگور

همانطور که در شکل 7 مشاهده می‌شود، در منحنی مربوط به رنگ کارامل مایع در حدفاصل دمای 113/9 تا 125/6 درجه سلسیوس کاهش وزن وجود دارد که در این بازه حدود 17 درصد وزن نمونه کاهش یافته و حدود 83 درصد باقی مانده است. در منحنی مربوط به رنگ پودری بدون پوشش‌دهنده، در حدفاصل دمای 131 تا 184 درجه سلسیوس کاهش وزن وجود دارد که در این بازه حدود 12 درصد وزن نمونه کاهش یافته و حدود 88 درصد باقی مانده است. در منحنی 3 مربوط به رنگ کارامل تولید شده از خرما و ریزپوشانی شده با صمغ عربی در حد فاصل دمای 143 تا 202 درجه سلسیوس، حدود 12 درصد از وزن پودر کارامل کم شده است. در منحنی، در حد فاصل

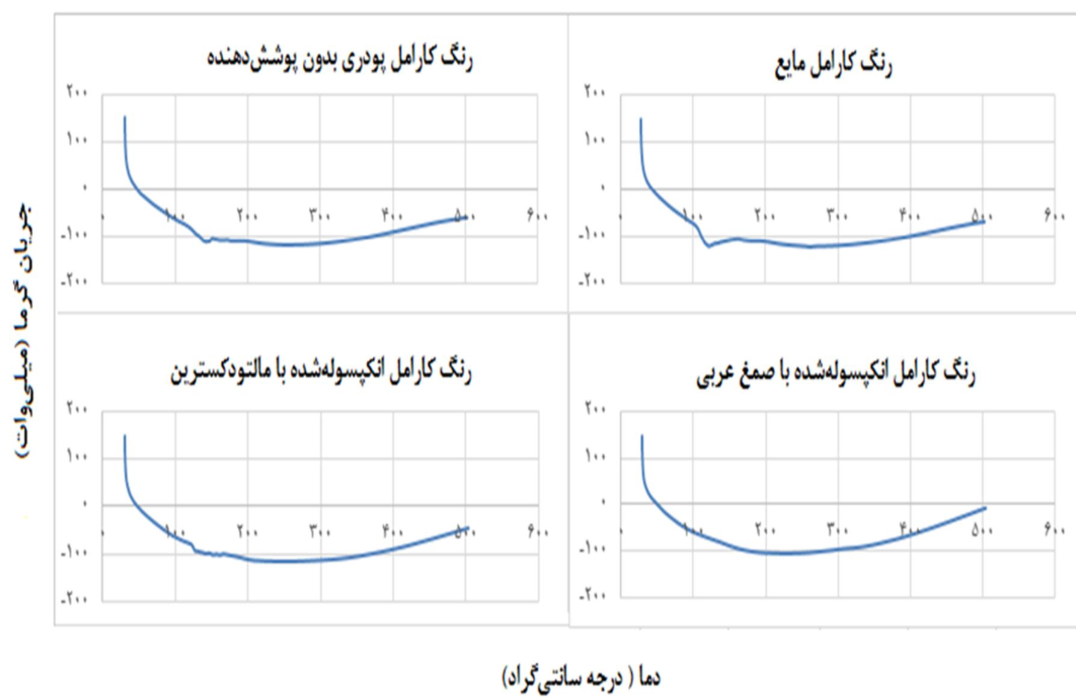
دمای 185 تا 300 درجه سلسیوس، حدود 34 درصد از وزن پودر کارامل کم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود برای رنگ کارامل تولید شده از خرما نیز مالتودکسترین و صمغ عربی به علت تقابل رنگ و پوشش‌دهنده که از رنگ محافظت می‌کند، منجر به افزایش دمای شروع کاهش وزن رنگ گردیده است. بنابراین از مقایسه نمودارها می‌توان دریافت که نمونه‌های پودری، پایداری گرمایی بیشتری نسبت به نمونه‌های مایع دارند. همچنین از مقایسه نمونه‌های پودر شده بدون پوشش‌دهنده و همراه با پوشش‌دهنده می‌توان به اثر مثبت ریزپوشانی رنگ‌ها با مالتودکسترین و صمغ غربی نیز پی برد، زیرا ریزکپسول‌های تولید شده همراه با پوشش‌دهنده، در دماهای بالاتری نسبت به پودرهای بدون پوشش‌دهنده تخریب می‌شوند(Delgado *et al*., 2002). شکل‌های 8 و 9 نمودارهای حرارتی به‌دست‌آمده از DSC را نشان می‌دهند. همانطور که در نمودارها مشخص است، برای رنگ کارامل مایع تولید شده از انگور و خرما یک پیک تند رو به پایین به‌ترتیب در دمای 122 درجه سلسیوس و 127 درجه سلسیوس وجود دارد که این امر نشان‌دهنده این حقیقت است که فرآیند کاهش وزن گرماگیر بوده است. با توجه به گرماگیر بودن فرآیند تبخیر می‌توان ادعا کرد در ابتدا رطوبت کارامل در این بازه دمایی تبخیر شده است و در ادامه به دلیل انجام واکنش‌های شیمیایی در اثر حرارت، بسیاری از مواد معطر و فرار موجود در ساختار پلیمری کارامل از ماده خارج شده‌اند و به همین دلیل کاهش وزن ادامه یافته است. به عبارت دیگر می‌توان گفت ذوب همراه با تبخیر در رنگ‌های مایع رخ داده است. در رنگ‌های پودری، قله تشکیل شده تندی کمتری نسبت به حالت مایع دارند و در رنگ‌های انکپسوله شده نیز قله‌های پهن در محدوده دمایی نسبتاً وسیع (130 تا 200درجه سلسیوس) تشکیل شده است. عدم وجود نقاط ذوب (قله گرماگیر)، در رنگ‌های انکپسوله‌شده، نشان‌دهنده نقش صمغ عربی و مالتودکسترین به‌عنوان عامل محافظت‌کننده است (Nalawade *et al*., 2016 ؛Delgado *et al*., 2016). با توجه به اینکه در نمونه‌های انکپسوله‌شده، قله گرمازا یا گرماگیر وجود ندارد، می‌توان نتیجه گرفت تغییر فاز در اثر حرارت‌دهی در رنگ‌های پودری رخ نداده است.



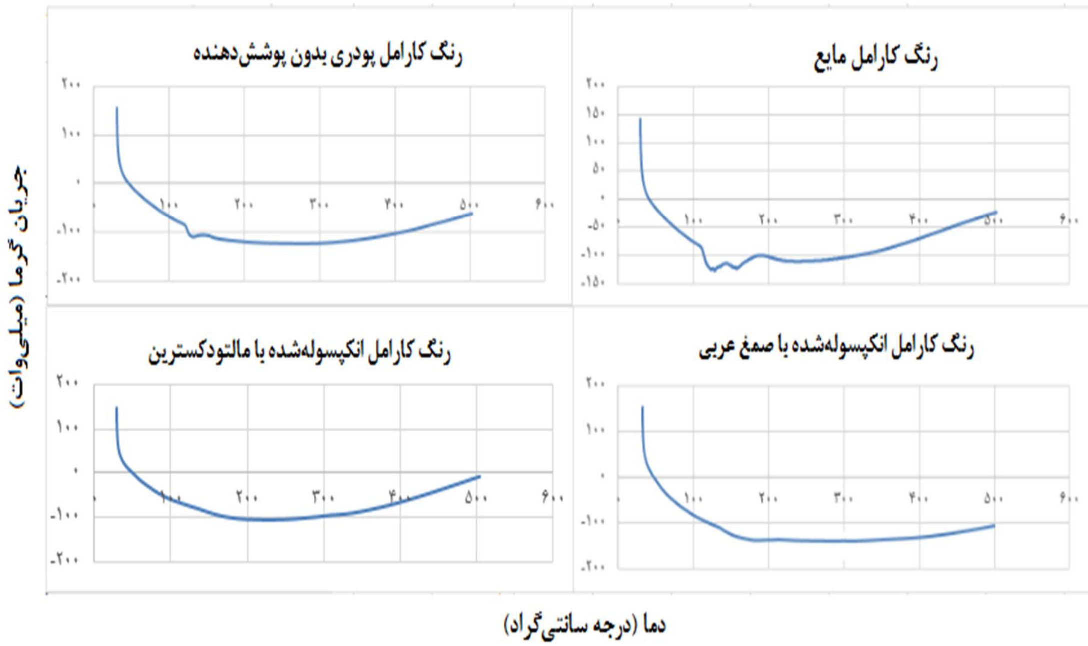
شکل7- نمودارهای TGA مربوط به رنگ کارامل تولید شده از خرما

بررسی مورفولوژی و اندازه ریزکپسول‌ها

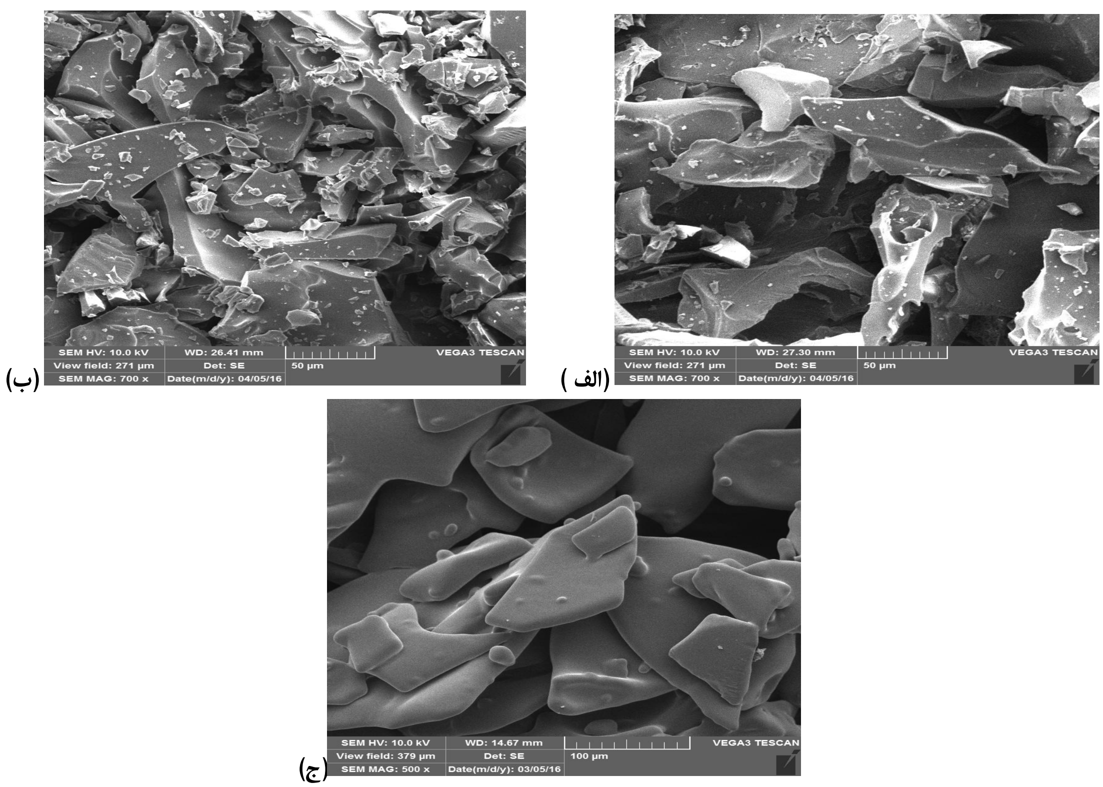
تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی برای ریزکپسول‌های تولید شده در شکل‌های 10 و 11 ارائه شده است. ترکیب دیواره، روش خشک کردن و سرعت خشک شدن به‌ویژه در مراحل اولیه، می‌تواند بر ویژگی‌های سطحی ریزساختار مواد ریزپوشانی شده تأثیر بگذارند (شرایعی و همکاران، 1392). همانطور که در شکل‌ها مشخص است، ریزکپسول‌های حاصل دارای شکل هندسی مشخصی نیستند و ساختاری متورق و پرک‌مانند دارند در فرآیند خشک کردن انجمادی، ابتدا ماده منجمد می‌شود سپس با کاهش فشار محیط، آب منجمد شده در نمونه بدون تغییر فاز و به‌صورت مستقیم تصعید می‌گردد. در نتیجه ساختار ترکیبات حاصل عمدتاً متخلخل، متورق و پرک مانند است (Fang *et al*., 2010). ریزساختارهای تشکیل شده با خشک‌کن انجمادی عمدتاً ساختاری نامتقارن دارند که با مطلب ذکر شده توسط Khazaei و همکاران (2014) مطابقت دارد. شکل‌های نامنظمی که در طی آبگیری مواد خشک‌شده تشکیل شدند و در تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص هستند، رنگدانه‌ها را از قرارگیری در معرض حرارت و اکسیژن محافظت نمایند (Roos *et al*., 1995). مقایسه تصویرهای الکترونی نشان می‌دهد که نوع دیواره بر ساختار فیزیکی ریزکپسول‌ها مؤثر است. در این‌جا دیده می‌شود صمغ عربی باعث ایجاد شکل‌های زاویه‌دارتری شده‌است. ذرات با سطح سخت‌تر در خواص سیالیت مشکل ایجاد می‌کنند. علاوه بر این، ریزکپسول‌های با سطوح سخت، دارای سطح تماس بیشتری نسبت به آنهایی که سطوح صاف دارند، هستند که باعث می‌شود بیشتر مستعد قرارگیری در معرض واکنش‌های تجزیه مثل اکسیداسیون باشند (Silva *et al*., 2013). صمغ عربی جامدهای شکننده‌تری را بوجود آورده است که در طی خرد کردن ذرات ریزتری بوجود می‌آید. ریزکپسول‌های تولید شده با هسته رنگ کارامل خرما و دیواره صمغ عربی قطر کمتری نسبت به ریزکپسول‌های تولید شده با هسته رنگ کارامل انگور و دیواره صمغ عربی دارند. مالتودکسترین منجر به تشکیل ریزکپسول‌های یکنواخت‌تری می‌گردد. مالتودکسترین با توجه به دکستروز بالای موجود در آن، به علت داشتن مقادیر زیادی ساکاروز با وزن مولکولی کم دارای خاصیت انعطاف‌پذیری بوده و این ویژگی در شکل‌گیری ذرات گردتر و صاف‌تر مؤثر است (حجتی و همکاران، 1392). ریزکپسول‌های تولید شده با هسته رنگ کارامل خرما و دیواره مالتودکسترین قطر کمتری نسبت به ریزکپسول‌های تولید شده با هسته رنگ کارامل انگور و دیواره مالتودکسترین دارند. رنگ کارامل تولید شده از خرما و ریزپوشانی‌شده با مالتودکسترین ذرات گردتری را تشکیل داده‌اند و بازده فرآیند آن بیشتر است. برخی ویژگی‌های ریزکپسول‌های تولید شده در جدول 6 گزارش شده است. نتایج آزمون‌های SEM که در جدول 6 آورده شده است نشان می‌دهد ریزپوشانی رنگ کارامل با پوشش‌دهنده‌های صمغ عربی و مالتودکسترین موجب کاهش اندازه ذرات می‌گردد.



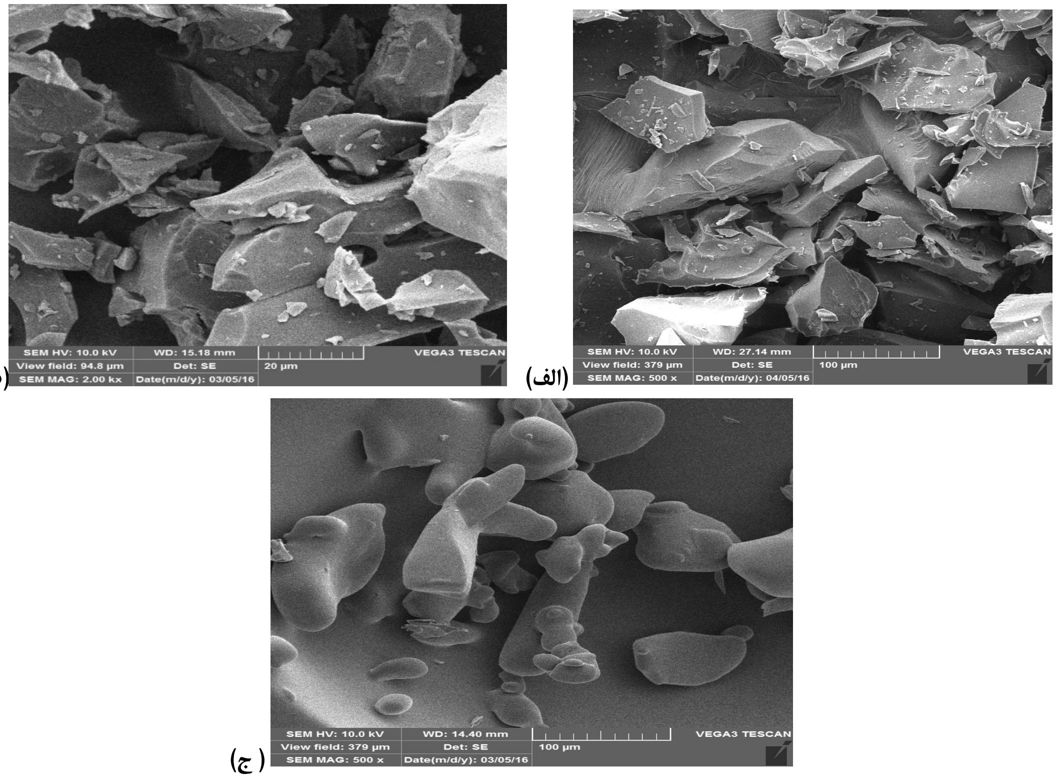
شکل 8- نمودارهای DSC مربوط به رنگ کارامل تولید شده از انگور



شکل 9- نمودارهای DSC مربوط به رنگ کارامل تولید شده از خرما



شکل 10- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزکپسول‌های تولید شده از انگور با بزرگنمایی‌های متفاوت _(الف): رنگ بدون پوشش‌دهنده (ب): ریزکپسول حاوی صمغ عربی (ج): ریزکپسول حاوی مالتودکسترین



(الف) (ب) (ج)

شکل 11- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزکپسول‌های تولید شده از خرما با بزرگنمایی‌های متفاوت (الف): رنگ بدون پوشش‌دهنده (ب): ریزکپسول حاوی صمغ عربی (ج): ریزکپسول حاوی مالتودکسترین

جدول 6- مقایسه برخی ویژگی‌های ریزکپسول‌های کارامل تهیه شده با ترکیبات دیواره مختلف

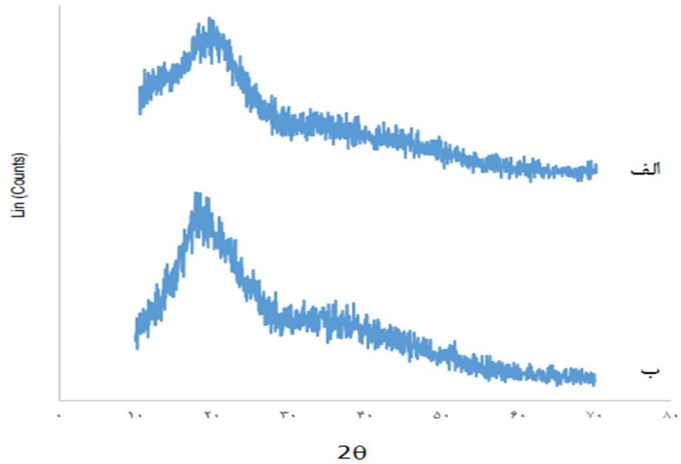
ترکیب دیواره	متوسط اندازه ذرات (میکرومتر)		میزان رطوبت (٪)		بازده‌ی فرآیند (٪)	
	رنگ تولید شده از انگور	رنگ تولید شده از خرما	رنگ تولید شده از انگور	رنگ تولید شده از خرما	رنگ تولید شده از انگور	رنگ تولید شده از خرما
بدون پوشش‌دهنده	80	73	4/6	3/7	60	65
صمغ عربی	20	11	2/3	1/8	70	78
مالتودکسترین	55	50	3/5	2/4	73	81

طیف‌سنج پراش اشعه X (XRD)

با توجه به جدول 6 مشاهده می‌شود بیشترین میزان بازده فرآیند ریزپوشانی مربوط به ریزکپسول کارامل تولید شده از خرما و تهیه شده با مالتودکسترین است. از این رو تست XRD مربوط به رنگ کارامل تولید شده از خرما (بدون پوشش‌دهنده) و رنگ کارامل انکپسوله‌شده با مالتودکسترین انجام شد و در شکل 12 گزارش شده است. عدم وجود قله شاخص و شدید در شکل، نشان‌دهنده عدم وجود بلورینگی و ساختار شیشه‌ای رنگ کارامل است. سیگنال‌های زیاد، مربوط به تنها یک قله عریض برای هر دو نمونه در زاویه 2Θ=15-25 نشان داد که رنگ کارامل بعد از 6 ماه نگهداری در دمای اتاق همچنان در فاز آمورف قرار دارد. همانطور که Cano-Chauca و همکاران (2005) گزارش دادند، مواد جامد آمورف علاوه بر انحلال‌پذیری بالاتر نسبت به مواد بلورین، سرعت انحلال بیشتری نیز دارند. نتایج نشان داد انکپسوله کردن رنگ کارامل با مالتودکسترین و با روش خشک‌کن انجمادی منجر به تولید رنگی پایدار بدون تغییر در ساختار آمورف می‌گردد. نتیجه‌ی به دست آمده با نتیجه گزارش‌شده توسط Cardoso و همکاران (2004) مطابقت دارد.

برخی ویژگی‌های رنگ‌های کارامل گزارش شده در پژوهش‌های پیشین و پژوهش حاضر در جدول 7 آورده شده است. نتایج گزارش شده مربوط به رنگ کارامل به فرم مایع است و نشان می‌دهد رنگ‌های کارامل تولید شده در این تحقیق از نظر بیشینه طول موج و مقاومت به اسیدفسفریک مشابه با تحقیقات قبلی هستند و میزان نیتروژن نیز در محدوده استاندارد قرار دارد. ویسکوزیته رنگ تولید شده از خرما در مقایسه با پژوهش قبلی بیشتر است؛ علت این امر

وابستگی میزان ویسکوزیته رنگ، به نوع ماده اولیه به‌کار گرفته شده است.



شکل 12- طیف XRD (الف): رنگ کارامل پودری تولید شده از خرما، (ب): رنگ کارامل انکپسوله شده با مالتودکسترین

جدول 7- مقایسه تحقیقات صورت‌گرفته بر تولید رنگ کارامل

مرجع / پارامتر	Benhura و همکاران (1999)	Al-Abid و همکاران (2007)	این پژوهش (رنگ تولیدشده از انگور)	این پژوهش (رنگ تولیدشده از خرما)
طول موج حداکثر جذب (نانومتر)	270-300	-	286	282
نقطه‌ی کدورت	-	2 ساعت و 15 دقیقه	2 ساعت و 30 دقیقه	2 ساعت
نقطه ژل	-	2ساعت و 30 دقیقه	2 ساعت و 45 دقیقه	2 ساعت و 15 دقیقه
ویسکوزیته (سنتی‌پواز)	-	7770	7000	10000
نیتروژن (درصد)	0/6	-	1/5	1/4
پروتئین (درصد)	0/26	-	9/38	8/75

نتیجه‌گیری

در این مطالعه تولید رنگ کارامل از دو منبع طبیعی خرما و برای اولین بار از انگور انجام شد. مدل‌سازی آماری به‌دست‌آمده توسط فاکتوریل جزئی نشان داد که سه عامل زمان واکنش، میزان pH و غلظت کاتالیست بر شدت رنگ کارامل اثرگذار است. از میان متغیرها زمان واکنش و غلظت کاتالیست، با افزایش مقدار، موجب افزایش شدت رنگ و pH موجب کاهش شدت رنگ شدند. رنگ‌های پودری در مقایسه با رنگ‌های مایع پایداری گرمایی بیشتری دارند. همچنین ریزپوشانی پودرها با مواد دیواره‌ای متفاوت، منجر به افزایش دمای شروع کاهش جرم نمونه‌ها می‌گردد. نتایج به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده‌اند که افزودن مواد پوشش‌دهنده صمغ عربی و مالتودکسترین به رنگ، منجر به تولید ذرات با قطر کمتری نسبت به پودرهای بدون پوشش‌دهنده می‌گردد. بر اساس نتایج این تحقیق مالتودکسترین به‌عنوان ماده پوشش‌دهنده منجر به افزایش راندمان ریزپوشانی شد که حاکی از قدرت پوشانندگی بالای آن است. با توجه به اینکه تاکنون تحقیقی پیرامون ریزپوشانی رنگ‌های کارامل گزارش نشده است امکان مقایسه ویژگی‌های ریزکپسول‌های تولید شده وجود ندارد. نظر به اینکه دو ماده اولیه این پژوهش، منابعی هستند که طبق آمار، سالیانه مقدار قابل توجهی از آنها با توجه به شرایط آب و هوایی مطلوب ایران در کشور کشت و برداشت می‌شوند و از آنجایی که چنین محصولی تاکنون از این دو میوه و به این روش (خشک‌کن انجمادی) تولید نشده است لذا این تحقیق به‌عنوان یک روش فرآوری جدید و موثر انگور و خرما به‌شمار می‌رود.

منابع

Agyei-Aye, K. Chian, M.X. Lauterbach, J.H. and Moldoveanu, S.C., 2002, the role of the anion in the reaction of reducing sugars with ammonium salts. *Carbohydrate Research*, 337(21), 2273-2277.

Al-Abid, M. Al-Shoaily, K. Al-Amry, M. and Al-Rawahy, F., 2007, Preparation of caramel colour from dates. Food Processing Laboratory Agricultural Production Research Center, *Ministry of agricultural and fisheries*, 537-541.

Attokaran, M., 2011, Natural food flavors and colorants. USA: Blackwell Publishing Ltd. and Institute of Food Technologists.

Barbosa, MI. Borsarelli, CD. Mercadante, AZ., 2005, Light stability of spray-dried bixin encapsulated with different edible polysaccharide preparations. *Food Research International*, 38(8), 989–994.

Benhura, M. Nkosinathi Mbuya, N. and Machirori, E., 1999, Facile formation of caramel colours using the polysaccharide material that is extracted from the fruit of Azanza garckeana. *Food Chemistry*, 65, 303-307.

Burin, V.M. Rossa, P.N. Ferreira-Lima, N.E. Hillmann, M.C. and Boirdignon-Luiz, M.T., 2011, Anthocyanins: optimisation of extraction from Cabernet Sauvignon grapes, microcapsulation and stability in soft drink. *International Journal of Food Science & Technology*, 46(1), 186-193

Cano-Chauca, M. Stringheta, P.C. Ramos, A.M. and Cal-Vidal, J., 2005, Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6(4), 420-428.

Cardoso, A.V. and De Abreu, W.M., 2004, Water and the glass transition temperature of organic (caramel) glasses. *Journal of Non-crystalline solids*, 348, 51-58.

Delgado, A.Y.C. Velásquez, H.J.C. and Molina, D.A.R., 2016, Thermal and thermodynamic characterization of a dye powder from liquid turmeric extracts by spray drying. Revista Facultad Nacional de Agronomía, *Medellín*, 69(1), 7854- 7845.

Delgado, Vargas.F. Paredes-López, O., 2002, Natural colorants for food and nutraceutical uses. United States of America, CRC Press.

Fang, Z. Bhandari, B., 2010, Encapsulation of polyphenols–a review. *Trends in Food Science and Technology*, 21(10), 510-523.

Fetzer, W. R., 1938, Analysis of caramel color. *Industrial and Engineering Chemistry*, 10, 349-352.

Harry, M., 1965, Process for preparing caramel color. U.S. Patent 3.214.294.

Hashemiravan, M. Mazloom, A.S. and Farhadyar, N., 2013, Nano particles of blueberry in inulin and b-Cyclodextrin microencapsules. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnolog*, 9(4), 185-192.

Hojjati, M. Razavi, H. Rezaei, K. Gilani, K., 2013, Effect of wall components on characteristics of natural canthaxanthin microencapsulated using spray-drying. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*, 8(3), 45-54.

Huang, K. Zhang, P.J. Hu, B. and Yu, S.J., 2015, the effect of spray drying on sucrose–glycine caramel powder preparation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(7): 2319-27.

Joint F.A.O and WHO Expert Committee on Food Additives. 2011, Evaluation of certain food additives and contaminants: seventy-fourth [74th] report of the Joint FA.

Kamuf, W. Nixon, A. Parker, O. Barnum, G. C., 2003, Overview of caramel colors. Cereal Foods World, 48(2), 64-69.

Kaushik, V. Roos, Y.H., 2007, Limonene encapsulation in freeze-drying of gum Arabic–sucrose–gelatin systems, LWT-*Food Science and Technology*, 40(8), 1381-1391.

Keramat, J. Malek, S., 2001, Separating of caramel color from Molasses and investigation on characteristics and applications in food industry. *Journal of Sciences and Technology of Agriculture and Natural Resources*, 5(1), 175-187.

Khazaei, K.M. Jafari, S.M. Ghorbani, M. and Kakhki, A.H., 2014, Application of maltodextrin and gum Arabic in microencapsulation of saffron petal's anthocyanins and evaluating their storage stability and color. *Carbohydrate Polymers*, 105, 57-62.

Klaypradit, W. Huang, Y.W., 2008, Fish oil encapsulation with chitosan using ultrasonic atomizer. LWT-*Food Science and Technology*, 41(6), 1133-1139.

Loksuwan, J., 2007, Characteristics of microencapsulated beta-carotene formed by spray drying with modified tapioca starch, native tapioca starch and maltodextrin. *Food Hydrocolloid*, 21, 928-935.

Myers, D. V. Howell, J. C., 1992, Characterization and specification of caramel colours: an overview. *Food and Chemical Toxicology*, 30(5),359-363.

Nalawade, P.B. and Gajjar, A.K. 2016, Microencapsulation of lutein extracted from marigold flowers (*Tagetes erecta* L.) using full factorial design. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 33, 75-87.

Rai, R.V., 2016, Advances in Food Biotechnology book. John Wiley & Sons Ltd.

Rezaeemokaram, R., Production of acid stable caramel color. Master thesis, Tarbiat Modares University.

Righetto, A. M. & Netto, F. M., 2005, Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. *International Journal of Food Properties*, 8(2), 337-346.

Roos, Y., 1995, Characterization of food polymers using state diagrams. Journal of Food Engineering, 24(3), 339-360.

Scret, C., 2011, Accelerated glucose discoloration method-A quick tool for glucose stability assessment. Master thesis in Analytical Chemistry, Lund University.

Sharayei, P. Eynafshar, S. Kamali, A. and Nyazmand, R., 2014, Effect of type and concentration of wall material on microencapsulated saffron color compounds by freeze drying. *Journal of Agricultural Engineering Research* ,15 (1), 25- 38.

Sengar, G. Sharma, H.K., 2014, Food caramels: a review. Journal of Food Science and Technology, 51(9), 1686- 1696.

Shu, B. Yu, W. Zhao, Y. Liu, X., 2006, Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying. *Journal of Food Engineering*, 76,664–669.

Silva, P.I. Stringheta, P.C. Teófilo, R.F. and de Oliveira, I.R.N., 2013, Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 538-544.

.

Iranian Food Science and Technology Research Journal
Vol. 14, No. 1, Apr. May. 2018, p. 145- 161

نشریه پژوهشهای علوم و صنایع غذایی ایران
جلد 14، شماره 1، فروردین-اردیبهشت 1397، ص. 161-145

Feasibility study on caramel color production from grape and date and Microencapsulation of the color by freeze drying

E, Ghaem Far[1], M. R. Hojjati[2]*

Received: 2016.10.28
Accepted: 2017.06.10

Introduction: Adding color to Foods can make them more appealing to consumers, to allow consumers to identify what taste to expect from a product, and to protect sensitive flavors from light. Color has always played a vital role in food selection and acceptance, and colorants are added to foods to alleviate color lost during processing. Caramel color, from the palest yellow to the deepest brown, accounts for more than 80% (by weight) of all colorants added to the foods we eat and drink (Sengar, *et al.*, 2014).Because of sensitivity of liquid colors to oxidation, light and heat and difficulties in their handling and incorporating, dried pigments have been developed. Microencapsulation is a technique to package materials in the form of micro- and nano-particles. There are different methods for encapsulation in the food industry. Freeze drying which has a long dehydration period, has been used as a simple technique in encapsulating water-soluble essential oils and natural aromas or drugs (Khazaei, *et al*., 2014). In this work, in addition to liquid caramel color production, encapsulation of liquid color with freeze drying technique through wall materials of maltodextrin and Arabic gum were carried out. The stability of microencapsulated color was then evaluated.

Materials and Methods: *Rish baba* grape and *Kabkab* date syrup were obtained from local market. Ammonium chloride, citric acid, sodium hydroxide, tween 80, Arabic gum were purchased from Merck (Germany). Glycine and maltodextrin were obtained from Sigma-Aldrich (USA) and Dextrose Company (Iran), respectively. In this study, the effect of factors such as type of catalyst (ammonium chloride-glycine), concentration of catalyst (0.5-2 molar), the pH of reaction (4-5), reaction time (60-120 minutes) on liquid color intensity of caramel produced from two natural sources of date and grape were investigated based on fractional factorial experimental design. For production of liquid caramel color, grape/date syrup was heated while being stirred to 65^{o} C. Catalysts were then added to syrup and heated to 110^{o}C. water was added to reaction product and centrifuged. The solvent was removed by rotary evaporator (IKA HB 10, Germany).The resulting caramel color was stored under refrigeration at 4^{o} C. In order to produce powder of caramel color, wall materials including Arabic gum and maltodextrin were dissolved in distilled water at ambient temperature to obtain 20% total solids concentration and stirred for 30 minutes at 60^{o}C. The mixture of liquid caramel color, tween80, and wall material solution was mixed in a ratio (w/w) of 1:4 (liquid caramel color: wall material) and stirred for 15 minutes. The mixture was then dried in a freeze dryer (ALPHA 1-2 LD PLUS, Germany) for 24 hours. The blank sample was prepared without wall materials and freeze-dried in similar conditions with other samples in 24 hours. Dried materials were collected and stored in brown glass bottles with screwed caps at 4^{0}C until analysis. The powders were characterized using TGA/DSC thermogravimetric analysis (METTLER TOLEDO, USA), scanning electron microscopy (SEM) (TESCAN vegar, Czech Republic) and X-ray diffraction (XRD) (Billerica, MA, USA) to confirm the structural and morphological aspects of powders.

Results & Discussion: The results showed that the type of catalyst had no effect on the intensity of the colors and maximum color intensity (0.174 for color produced from grape and 0.15 for color produced from date) was obtained under these conditions: 120 minutes for reaction time, pH value = 4 and catalyst concentration of 2 molar. Results of thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetric (DSC) indicated the increase of thermal resistance by microencapsulation process so that initial decomposition temperature for liquid form, without wall material, with Arabic gum and with maltodextrin for grape source were 114,138,162,185°C respectively and for date source were 113,131, 143, 180°C respectively. Results of Scanning

1- Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran
2- Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran
(* Corresponding Author E-Mail Address: hojati_m@iaushiraz.ac.ir)

electron microscope demonstrated that size of the powders were 11-55 μm. In conclusion, microencapsulation by freeze drying could be recommended as a suitable method for stabilizing caramel color.

Key Words: Grape, Date, Freeze dryer, Encapsulation, Caramel